

L3 ANSWER 3 OF 4 WPINDEX COPYRIGHT 1996 DERWENT INFORMATION LTD

AN 82-42825E [21] WPINDEX

TI Stretched polypropylene resin film - obtd. by mixing resin with high mol. wt. substance powder, melting, extruding and stretching for excellent transparency.

DC A17 A94

PA (DAIL) DAICEL CHEM INDS LTD

CYC 1

PI JP57064522 A 820419 (8221)* 5 pp <--

PRAI JP 80-139706 801006

AB JP57064522 A UPAB: 930915

Polypropylene (PP) resin is mixed with 0.02-0.8 wt.% of higher mol. wt. substance powder having 3-40 microns particle size crosslinked structure. The mixt. is melted, extruded and cooled and then stretched in at least one direction to form a stretched PP resin film having excellent transparency, slipping and anti-blocking properties.

The crosslinked high mol. wt. substance includes polyethylene, polypropylene, polystyrene, polymethyl methacrylate, poly-carbonate and polyethylene terephthalate. The resin compsn. may be mixed with an antistatic agent of cationic, anionic, nonionic, amphoteric and amphoteric metal salt series. Amt. of the antistatic agent mixed is 0.1-1.5 wt.%. To improve slipping property of the film, 0.01-0.5 wt.% lubricating agent, e.g. higher fatty acid amide is added.

⑨ 日本国特許庁 (JP)
⑩ 公開特許公報 (A)

⑪ 特許出願公開
昭57-64522

⑫ Int. Cl.³
B 29 D 7/24

識別記号
BCR

庁内整理番号
7215-4F

⑬ 公開 昭和57年(1982)4月19日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 5 頁)

⑭ 延伸ポリプロピレン系樹脂フィルム

⑮ 特 願 昭55-139706
⑯ 出 願 昭55(1980)10月6日
⑰ 発 明 者 近藤 茂

⑱ 出 願 人 尼崎市次屋字林シ238
ダイセル化学工業株式会社
堺市鉄砲町1番地
⑲ 代 理 人 弁理士 古谷 馨

明 細 書

1 発明の名称

延伸ポリプロピレン系樹脂フィルム

2 特許請求の範囲

ポリプロピレン系樹脂と、粒径3~40μの架橋構造を有し、かつ融点を有しない高分子微粉体を、ポリプロピレン系樹脂に対し0.02~0.8重量%混合し、溶融押出した後冷却し、これを少なくとも一軸方向に延伸して得られた透明性が良く、かつすべり性および耐ブロッキング性に優れた延伸ポリプロピレン系樹脂フィルム。

3 発明の詳細な説明

本発明は膜の強さを損なわず、透明性が良く、かつすべり性および耐ブロッキング性が改良された延伸ポリプロピレン系樹脂フィルムに関する。

従来ポリプロピレン系樹脂の延伸フィルムのすべり性および耐ブロッキング性を向上させる

ため二酸化硅素、炭酸カルシウム等の微粒子状の無機物質をポリプロピレン系樹脂に混練し、シート状に成形した後、これを延伸する方法が知られている。しかしながら微粒子状の無機物質は集積しやすく、かつポリプロピレン系樹脂との屈折率の差が大きいためにより透明性が損なわれ、さらにポリプロピレン系樹脂と無機物質との親和性が少ないことにより無機物質を核にしてボイドが発生してさらに透明性が低下する。従って透明性が要求される延伸フィルムに満足できるすべり性および耐ブロッキング性を与えるに十分な量の微粒子状の無機物質を添加することは不可能である。

これら微粒子状の無機物質を添加したフィルムの欠点を補うため、ポリプロピレン系樹脂に対し高分子物質を微粒子状に分散させたフィルムを得る方法も知られている。その一つは特公昭47-2180号公報にみられるごとく、熱可塑性樹脂とビニル化合物と架橋剤とを共重合させて得た粒径0.1~2μの架橋構造を有し、

かつアミノ基、カルボキシル基、エポキシ基及び無水マレイン酸ユニット内、少なくとも一種の官能基を有する不溶、不融の高分子微粉体との均一混合物をフィルム状に成形することにより、耐ブロッキング性の優れたフィルムを得ることである。この方法によれば、添加微粉体の粒径が $0.1 \sim 2 \mu$ と非常に細かいものであるから、良好な耐ブロッキング性を与えるためには $0.1 \sim 30\%$ 、好ましくは $1 \sim 5\%$ の大量の微粉体を加えなくてはならない故、得られたフィルムの表面は非常に微細な凹凸が多数生成しており、表面の乱反射によるフィルムの透明性の低下は避けられない。

また同様の技術として、特公昭50-36262号公報にはポリプロピレンとポリプロピレンより高い融点を有し、かつ溶融時にポリプロピレンと実質的に相溶性のない熱可塑性合成樹脂の混合物を熱可塑性合成樹脂の融点以上に加熱溶解し、十分に攪拌した後冷却固化し、かかる材料を用いて熱可塑性合成樹脂の微粒子をポリプ

ロピレンに分散させた延伸フィルムを得ることが提案されている。しかしながらポリプロピレンと前記熱可塑性合成樹脂とは実質的に相溶性がないと、えども両樹脂は溶融状態を経ることにより両樹脂の界面近傍はかなり密着しており、得られた延伸ポリプロピレンフィルムは結晶化度および分子配向が低下することにより、結果としてヤング率の低い、いわゆる膜の弱いフィルムとなる。

本発明者はポリプロピレン系樹脂延伸フィルムのかかる欠点について鋭意研究の結果溶融状態にあるポリプロピレン系樹脂に対し不溶でありかつ融点を有せず、~~（以下かかる性質を不溶不融と略記する）~~架橋構造を有する高分子（以下架橋高分子と略記する）の微粉体を添加した延伸フィルムは、延伸時に発生する内部のくもりが非常に少なく、良好な透明性を示すこと、さらに粒径 $3 \sim 40 \mu$ の~~不溶不融~~架橋高分子の微粉末は 0.8 重量%以下の少量の添加においても良好なすべり性および耐ブロッキング性

を示し、かつ 2μ 以下の微細粒子を大量に添加した時に見られる表面の粗れに起因するフィルムのくもりを防止できること、さらに本発明によつて得られた延伸フィルムは膜の低下がないことを見出し、本発明を完成するに至つた。

即ち本発明は、ポリプロピレン系樹脂と、粒径 $3 \sim 40 \mu$ の架橋構造を有し、~~溶融状態にあるポリプロピレン系樹脂に対し不溶でありかつ融点を有しない~~高分子微粉体を、ポリプロピレン系樹脂に対し $0.02 \sim 0.8$ 重量%均一に混合し、溶融押出した後冷却し、これを少なくとも一軸方向に延伸して得られた透明性が良く、かつすべり性および耐ブロッキング性に優れた延伸ポリプロピレン系樹脂フィルム、を提供するものである。

本発明で使用される架橋高分子の種類としては、高度に架橋されており、~~溶融状態にあるポリプロピレン系樹脂に対して不溶でありかつ~~にかなる温度に加熱しても不融である高分子物質であることが必要であり、かかる条件に合

致するのであればいかなる種類のものでも使用できる。添加される架橋高分子は不溶不融ではあるが、ポリプロピレン系樹脂と同じ有機物質であり、ポリプロピレン系樹脂に対し大きな親和性を有しているため、無機物質の微粒子をブロッキング性改良剤として添加した延伸フィルムを製造する時に観察される、フィルム内部のボイドに起因するフィルムのくもりは殆んど見られない。

ことに添加される不溶不融の架橋高分子がポリプロピレン系樹脂の構造に近い構造を有している場合、得られた延伸フィルムの透明性は良い。不溶不融の架橋高分子とポリプロピレン系樹脂との密着性は、該架橋高分子の基本構造となる架橋構造を有しない線状高分子の分子構造とポリプロピレン系樹脂の分子構造において関連があり、架橋高分子の基本構造となる線状高分子の原子又は原子団のモル吸引力定数より計算され、相溶性の尺度となる溶解度係数とポリプロピレン系樹脂の溶解度係数の差が小さい

時、好ましくは溶解度係数の差が4.0以下の時に好しくは2.0以下の時架橋高分子とポリプロピレン系樹脂との密着性が良く、延伸されたフィルムの透明性は非常に良い。しかしながら両樹脂の分子構造が異なり、溶解度係数の差が4.0を超える場合、架橋高分子とポリプロピレン系樹脂との密着性はあまり良くなく、延伸されたフィルムは架橋高分子を核としたボイドの発生により透明性がやや低下する傾向にあるが無機物質の微粒子を使用した場合に比較すれば透明性は著しく改善されている。

上記溶解度係数の差が4.0以下である不溶不融の架橋高分子の種類としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリエチレンテフタレート等を基本構造とする架橋高分子の微粉体が挙げられる。

本発明で使用するポリプロピレン系樹脂に添加される不溶不融の架橋高分子の粒径は3~40 μ の範囲にあることが必要であり好ましく

は6~25 μ の範囲にあることが好ましい。粒径が3 μ 未満の場合、良好なすべり性および耐ブロッキング性を与えるには1.0重量%以上添加せねばならず、得られた延伸フィルムの表面に微細な凹凸が多数生成するためいわゆるスリガラス状のくもりを生じ不透明になる。40 μ を超える架橋高分子の微粉体を添加した場合は、少量の添加でも良好なすべり性および耐ブロッキング性を与えるが、大粒子の突起のためフィルムに不均一な透明感を与え好ましくない。

かかる不溶不融の架橋高分子微粉体の添加量は0.02~0.8重量%の範囲であり、添加される微粉体の粒径との関連により決定される。必要なすべり性、耐ブロッキング性を与え、かつ良好な透明性を与えるためには、比較的小粒径の微粉体を添加する場合は添加量を多めに、比較的大粒径の微粉体を添加する場合は添加量を少なめにする必要がある。添加量が1.02重量%未満のものは必要なすべり性、耐ブロッキング性を与えず、また0.8重量%を超えるものはフ

ィルムの透明性を損なう。

本発明で使用する架橋高分子の微粉体は不溶不融の性状を示し、粒径が3~40 μ の範囲にあるものであれば、いかなる製造方法によつて得られたものでも使用できる。例えば(1)塊状重合で得られたポリマーの粉砕微粉体、モノマーに対し溶解力を有し、かつポリマーに対し実質的に溶解力を有しない有機溶媒中で重合を行なうことにより得られた微粉体、懸濁重合または乳化重合で得られた微粉体に放射線、電子線、紫外線等を照射させることにより架橋させたもの、(2)前記微粉体に加硬化処理を行ない架橋したものを粉砕して得られたもの(3)熱硬化性樹脂を粉砕して得られたもの(4)ジビニルベンゼン、トリビニルベンゼン等の架橋性ビニルモノマーを加えて塊状ラジカル重合、または多官能性モノマーを加えて懸濁重合もしくは付加重合により得られたポリマーを粉砕して得られたもの(5)上記架橋性ビニルモノマーもしくは多官能性モノマーを使用し有機溶媒中で重合、懸濁重合、もし

くは乳化重合により直接微粒子状で得られたもの、等が挙げられるが、微粉体の粒径が揃い、かつ球状であるものが粉体同士の集束性が小さく、かつ無可塑樹脂中での分散が良く好ましい。

かかる不溶不融の架橋高分子の微粉体の混合の方法は、従来から使用されている無機物質微粉体の混合と全く同一の方法が採用されるのでその詳細な説明は省略する。

また本発明の組成物にカチオン系、アニオン系、非イオン系、両性および両性金属塩系の帯電防止剤を加えても良く、特に非イオン系の帯電防止剤、たとえばポリオキシアルキルアミン、グリセリンの脂肪族エステルを無可塑樹脂に対し0.1~1.5重量%加えることは帯電防止性を向上させるので好ましい。またさらに高級脂肪族アミドで代表される滑剤をポリプロピレン系樹脂に対し0.01~0.5重量%添加すれば、すべり性は一層改良される。

かくして不溶不融の架橋高分子の微粉体が分

致されたポリプロピレン系樹脂は、通常の方法によつて溶融押出した後冷却され、次いで通常の方法により少なくとも一軸方向に延伸されてフィルムになる。

本発明によつて得られた延伸フィルムは、その表面に3~4.0μの架橋性高分子の微粒子が展着することなしに均一に分散しているの、透明性が良く、かつすべり性および耐ブロッキング性が良好である。またポリプロピレン系樹脂より高い融点を有しかつ溶融時にポリプロピレン系樹脂と実質的に相溶性のない熱可塑性合成樹脂を微粒子状に添加した時にみられる膜の低下もみられない。

さらに本発明の組成物は延伸時に発生しやすいボイドの生成が少ないので、延伸工程での膜の破れが減少し、生産性が向上することも大きな利点である。

以下実施例及び比較例をあげてこの発明を説明する。なお実施例及び比較例に於けるフィルムの性状の測定方法は次の通りである。

(1) ヘイズ

2軸延伸フィルム4枚重ねのヘイズをASTM-D1003-87に準拠して測定した

$$\text{トータルヘイズ}(T) = \text{表面ヘイズ}(S) + \text{内部ヘイズ}(I)$$

トータルヘイズ(T)は、ジューゲル油を塗布しないフィルムの測定値、内部ヘイズ(I)はフィルムの両面にジューゲル油を塗布したフィルムの測定値、表面ヘイズ(S)はトータルヘイズ(T)から内部ヘイズ(I)を差し引いた値である。

(2) 動摩擦係数

ASTM-D1894により測定した。 μ_0 はコロナ放電処理面同士の動摩擦係数、 μ_H は非処理面同士の動摩擦係数である。

(3) ブロッキング強度

80×120mmの2軸延伸フィルムを上端20mmずらしてコロナ処理面同士の重ね合わせ、48℃、90%RHの雰囲気中で24時間フィルムの重ねた部分に2kg/cm²の荷重をかけた後、前記重ねたフィルムを20mm幅に切断

し、20℃、65%RH雰囲気中で東洋テスター社製テンシロンを使用して200mm/分の速度でずらした時のせん断剥離に要する力を求めた。

又平均粒径は重量分率50%の微粉体の直径で表わす。

更にフィルムの性状の好ましい値は次の通りである。

トータルヘイズ(T) … 7.0 以下
 動摩擦係数 μ_0 … 0.05 以下、 μ_H … 0.55 以下
 ブロッキング強度 … 500g 以下
 実施例1~2、比較例1~2

振膜粘度2.4、ローヘプタン抽出成分9.5%のポリプロピレンに対し粒径6~15μ(平均粒径10μ)の不融の性質を有するポリステレンの架橋微粉体を第1表に示す種々の量を添加したペレットをエクストルダに供給し、250℃で溶融押出した後冷却ロールで冷却して厚さ650μの未延伸フィルムを製造し、次いで横方向に5倍(延伸温度140~145℃)、横

方向に7倍(延伸温度160~165℃)に逐次2軸延伸して厚さ20μのフィルムを得、さらに片面にコロナ放電処理をした。得られたポリプロピレンの2軸延伸フィルムの性状を第1表に示す。

実施例3~4、比較例3~4

振膜粘度2.4のポリプロピレンに対し、粒径15~25μ(平均粒径10μ)の不融の性質を有するポリステレンの架橋微粉体を第1表に示す種々の量を添加したペレットを使用し、実施例1と同じ条件で2軸延伸フィルムを得た。このフィルムの性状を第1表に示す。

第一卷

炭素高分子	基本構造	比較例		実測例		比較例		実測例		比較例
		1	2	1	2	1	2	1	2	
～イヌ	分子量	150				150				
	密度 (g)	6~15				15~25				
	重合度(%)	0.01	0.1	0.6	1.0	0.01	0.1	0.6	1.0	
	100	3.0	3.6	4.8	2.1	3.3	3.8	5.5	2.5	
	500	1.0	1.6	2.7	4.6	1.0	1.8	2.1	4.9	
炭素繊維	100	2.0	2.0	2.1	2.5	2.3	2.0	2.4	2.6	
	500	0.80	0.55	0.47	0.43	0.75	0.50	0.43	0.48	
	1000	0.60	0.45	0.40	0.40	0.55	0.40	0.40	0.35	
プロペナジレン	—	1000	2.40	1.20	1.0	0.80	2.00	2.5	0	

與施例 8、6、7

制限粘度2.4のポリプロピレンに対し粒径8~35 μ (平均粒径30 μ)のポリメチルメタクリレート(実施例5)、ポリエチレンテレフタレート(実施例6)および、6-ナイロン(実施例7)を基不融造とする不融の性質を有する架橋高分子の微粉体をそれぞれ第2表に示す量を添加したペレットを使用し、実施例1と同じ条件で2軸延伸フィルムを得た。このフィルムの性状を第2表に示す。

· 比較例 8、6

振幅粘度 2.4 のポリプロピレンに対し粒径
0.5 ~ 1.5 μ (平均粒径 1.3 μ) (比較例 5)、
粒径 4.5 ~ 80 μ (平均粒径 4.8 μ) (比較例
6) の不融の性質を有するポリステレンの炭
酸粉体をそれぞれ第 2 表に示す量を添加したペ
レットを使用し、実施例 1 と同じ条件で 2 軸延
伸フィルムを得た。このフィルムの性状を第 2
表に示す。

比較例 7

極限粘度 2.4 のポリプロピレンに対し、平均

粒径 3.5 μ のシリカゲル吸粉（商品名：富士デ
グイソン化学社製サイロイト 2-44）を第 2 表
に示す量を添加したペレットを使用し、実施例
1 と同じ条件で 2 軸延伸フィルムを得た。この
フィルムの性状を第 2 表に示す。

第 2 表

		実例 5	実例 6	実例 7	比較例 5	比較例 6	比較例 7
架橋高分子	基本構造	PMMA	PST	64-KT	PSt	PSt	(810)
	強度 (N)	8~13	8~15	8~15	05~15	45~50	3.5
	添加量(w%)	0.1	0.5	0.5	0.5	0.5	0.15
ヘイズ	T (%)	4.4	5.5	6.3	4.0	6.4	9.9
	S (%)	2.2	1.9	2.4	1.6	3.3	2.0
	I (%)	2.2	3.6	3.9	2.4	2.9	7.0
動摩擦係数	μ_0	0.50	0.50	0.45	0.73	0.40	0.55
	μ_H	0.40	0.40	0.40	0.55	0.33	0.45
ブロッケン グ強度	-g	150	150	200	700	0	150

。比較例4のフィルムを目視すると、ザラザラの不均一感があり、好ましくない。